

„Strahlungshärtbare Massen“

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthaltend 1 bis 35 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a). Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der genannten Gemische und die Verwendung der genannten Gemische als strahlungshärtbare Massen.

Stand der Technik

EP-B-279303 offenbart strahlungshärtbare Acrylate, die erhältlich sind durch gleichzeitige Umsetzung von a) 1 Äquivalent eines 2-bis 6-wertigen oxalkylierten Alkohols mit b) 0,05 bis 1 Äquivalent einer 2- bis 4-wertigen Carbonsäure oder deren Anhydrid und c) 0,1 bis 1,5 Äquivalenten Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie Umsetzung der überschüssigen Carboxylgruppen mit der äquivalenten Menge einer Epoxidverbindung.

EP-A-921168 offenbart Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend 40 bis 95 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß die Gemische erhältlich sind durch ein Verfahren mit den – sukzessive durchgeführten – Verfahrensschritten a)

Veresterung von Hydroxylverbindungen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts von a).

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlungshärtbare Massen auf Basis eines Gemischs von Acryl- oder Methacrylverbindungen bereitzustellen. Diese Massen sollten lagerstabil sein, gut handhabbar sein – in diesem Zusammenhang insbesondere eine möglichst geringe Viskosität aufweisen und bei 20 °C gießbar sein – und ferner Beschichtungen mit hoher Härte und guter Elastizität ergeben. Sie sollten ferner mit bei 20 °C flüssigen Mattierungsmitteln kompatibel sein. Eine weitere Aufgabe war es, ein Verfahren zur Herstellung solcher Massen bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung sind zunächst Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacrylverbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den sukzessiv durchzuführenden Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge der in dem Gemisch enthaltenen Epoxid(meth)acrylate 5 bis 25 Gew.-%, wobei eine Menge im Bereich von etwa 20 Gew.-% ganz besonders bevorzugt ist.

Schritt a)

Die im Veresterungsschritt a) einzusetzenden Verbindungen (I) sind Hydroxylverbindungen. Diese enthalten per definitionem mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr OH-Gruppen pro Molekül. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen (I) Umsetzungsprodukte von Polyolen mit alpha-omega-Dicarbonsäuren ein. Bevorzugt werden hier alpha-omega-Dicarbonsäuren mit insgesamt 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere Adipinsäure. Besonders geeignete Polyole sind dabei beispielsweise Glycerin und Trimethylolpropan und insbesondere Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Ganz besonders bevorzugt als Hydroxylverbindung (I) ist ein Umsetzungsprodukt von 2 mol eines Anlagerungsproduktes von TMP-3EO und 1 mol Adipinsäure, wobei unter TMP-3EO ein Anlagerungsprodukt von 3 mol Ethylenoxid an 1 mol Trimethylolpropan verstanden wird.

Die Veresterung in Schritt a), also die Umsetzung von Hydroxylverbindungen (I) und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure kann in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden.

Die Veresterung in Schritt a) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Polymerisationssinhibitors wie beispielsweise Hydrochinonmonomethylester durchgeführt. Vorzugsweise wird die Veresterung in Schritt a) darüber hinaus in Gegenwart eines Entfärbungsmittels wie Hypophosphorige Säure durchgeführt.

Die Veresterung in Schritt a) wird so durchgeführt, dass die Menge der eingesetzten Acryl- und/oder Methacrylsäure so bemessen ist, dass sie ausreicht, alle freien OH-Gruppen der Hydroxylverbindung (I) zu verestern. In einer bevorzugten Ausführungsform werden hierzu Acryl- und/oder Methacrylsäure im Überschuß eingesetzt, so dass einerseits nach der Veresterungsreaktion a) alle OH-Gruppen der Hydroxylverbindung

(I) in veresterter Form vorliegen, andererseits noch überschüssige Acryl- und/oder Methacrylsäure vorliegt. Bei dieser Variante kann gegebenenfalls auf das Zudosieren weiterer Acryl- und/oder Methacrylsäure im optionalen Schritt b) verzichtet werden.

Die Veresterung des Schrittes a) kann in Substanz (lösemittelfrei) oder in einem Lösemittel erfolgen. Die Veresterung kann unter azeotropen Bedingungen bei erhöhter Temperatur erfolgen, im allgemeinen bei 40 bis 120°C, vorzugsweise bei 70 bis 115°C, wobei sich als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers Kohlenwasserstoffe, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische derselben, vorzugsweise solche mit einem Siedebereich zwischen 70 und 120°C, als besonders geeignet erwiesen haben. Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind etwa Hexan und seine Isomeren sowie Kohlenwasserstoffgemische mit Siedebereich zwischen 60 und 95°C. Besonders bevorzugte Schleppmittel sind Cyclohexan, Methylcyclohexan und Toluol. Die Menge des zugesetzten Kohlenwasserstoffs ist unkritisch; je nach verwendeter Apparatur kann die zugesetzte Gewichtsmenge zwischen der 0,1- und 2fachen Menge des Reaktionsgemisches aus (Meth)acrylsäure und Hydroxylverbindung (I) variieren. Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis Reaktionsgemisch zu Kohlenwasserstoff von 1 : 0,20 bis 1 : 0,8.

Das im Zuge der Veresterung in Schritt a) gebildete Reaktionswasser wird vorzugsweise azeotrop entfernt.

Nach der Veresterung des Schrittes a) kann das Lösungsmittel, z.B. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, entfernt werden. Der Veresterungskatalysator kann gewünschtenfalls in geeigneter Weise neutralisiert werden, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxiden.

Schritt b)

Schritt b) ist wie bereits gesagt optional. Ob und wieviel Acryl- bzw. Methacrylsäure in Schritt b) zudosiert wird, hängt davon ab, in welcher Menge man Acryl- bzw. Methacrylsäure in Schritt a) eingesetzt hat und welche Menge an Epoxid(meth)acrylat man im Endprodukt – also nach Abschluß des Schrittes c) – einstellen möchte.

Schritt c)

Schritt c) stellt eine Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a) dar. Die Umsetzung wird dabei so geführt, dass die vorhandene Acrylsäure und/oder Methacrylsäure praktisch vollständig verbraucht wird. Die hierbei einzusetzende Menge an Epoxiden lässt sich in einfacher und dem Fachmann vertrauter Weise aus der Säurezahl des Gemisches von Veresterungsprodukt aus Schritt a) und der vorhandenen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure berechnen.

Vorzugsweise wird Schritt c) in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Geeignete Neutralisationskatalysatoren sind insbesondere saure oder basische Verbindungen sowie Verbindungen, die Zinn oder Chrom enthalten. Als saure Katalysatoren werden die Sauerstoffsäuren der Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems sowie ihre organischen Derivate bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure. Als basische Katalysatoren werden Stickstoff oder Phosphor enthaltende Verbindungen bevorzugt. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie z.B. Triethylamin, Tributylamin und Triethanolamin sowie Phosphine wie z.B. Triphenylphosphin. In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Katalysator in Schritt c) derselbe Katalysator eingesetzt wie für die Veresterung in Schritt a). Der Katalysator wird insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Mischung, die in Schritt c) eingesetzt wird – eingesetzt.

Als Epoxide werden in Schritt c) Verbindungen mit 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3, insbesondere 2 Epoxidgruppen pro Molekül bevorzugt. Das Molekulargewicht derartiger Verbindungen liegt vorzugsweise unter 2000 g/Mol, insbesondere unter 1100 g/Mol, und besonders bevorzugt unter 500 g/Mol. Geeignet sind insbesondere Epoxide mit einer aromatischen Gruppe, vorzugsweise einer Diphenylgruppe.

Als Epoxide kommen beispielsweise epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole in Betracht. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des Penterythrits.

Besonders bevorzugt sind Diepoxide, also Verbindungen, die zwei Oxiranringe (Epoxidgruppen) pro Molekül enthalten. Beispiele hierfür sind:

- 4-Vinyl-1-cyclohexendiepid,od,
- 1,4 Cyclohexan dimethanol diglycidylether,
- 1,4 Butandiol diglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether,
- 3-(Bis(glycidylloxymethyl)methoxy)- 1,2-propandiol
- Diglycidyl 1,2,3,6-Tetrahydrophthalat
- 3, 4 Epoxycyclohexyl methyl-3,4 epoxy-cyclohexan carboxylat
- 3, 4 Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl 3,4-6-methylcyclohexancarboxylat
- Diglycidyl-1,2, cyclohexan dicarboxylat
- Bis (3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat
- 2,-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5 spiro-3,4-expoxy)cyclohexan-meta dioxan
- Bisphenol-A-diglycidylether
- Bisphenol-F-diglycidylether
- Bisphenol-H-diglycidylether

Die genannten Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F sind dabei besonders bevorzugt.

Gewünschtenfalls kann dem Endprodukt ein Inhibitor zugesetzt werden. Dies kann sowohl vor oder nach Durchführung der Stufe c) geschehen.

Verfahren

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhalten wird, indem man sukzessive folgende Schritte durchführt: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).

Im Hinblick auf die einzelnen Schritte bzw. Parameter des Verfahrens sowie bevorzugten Ausführungsformen gilt das oben bereits Ausgeführte.

Verwendung

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wie oben beschrieben erhältlichen Gemische als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

In einer Ausführungsform wird den oben beschriebenen erfindungsgemäß hergestellten Gemischen im Hinblick auf ihre Verwendung als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme – bezogen auf die Gesamtheit der Gemische - 0,01 bis 20 Gew.-%,

vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% zudosiert. Die unter Verwendung dieser modifizierten Gemische hergestellten Beschichtungssysteme zeichnen sich durch ausgezeichnete Mattierungseffekte aus.

Im Hinblick auf den technischen Begriff der Mattierung gilt auf dem hier in Rede stehenden Fachgebiet folgendes: Für bestimmte Anwendungsgebiete ist es erforderlich, Beschichtungsmittel bereitzustellen, die nach Applikation und Härtung im Glanzgrad reduzierte Oberflächen ergeben. Um dieses Ziel zu erreichen, werden gemäß dem Stand der Technik Substanzen eingesetzt, die den Effekt haben, bei Verwendung in Lacksystemen den Oberflächenglanz des gehärteten Lacks mehr oder minder stark herabzusetzen. Derartige Substanzen bezeichnet der Fachmann als Mattierungsmittel. Mattierungsmittel sind demnach Substanzen, die als Additive eingesetzt werden, um den Oberflächenglanz von ausgehärteten Lacken bzw. Beschichtungen zu reduzieren. In diesem in der Fachwelt üblichen Sinne wird der Ausdruck Mattierungsmittel auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gebraucht.

Die genannten Dimerdiol(meth)acrylate stellen Mattierungsmittel dar, welche bei 20 °C von flüssiger Konsistenz sind. Im Hinblick auf die Handhabbarkeit und Einarbeitbarkeit in Beschichtungssysteme stellen diese Dimerdiol(meth)acrylate einen wesentlichen Vorteil im Vergleich zu den üblichen Mattierungsmitteln, die bei 20 °C von fester Konsistenz sind, dar. Insbesondere bewirken Dimerdiol(meth)acrylate keinen Viskositätsanstieg der damit ausgerüsteten Beschichtungssysteme. Ferner lassen sich mit Dimerdiol(meth)acrylaten problemlos auch verhältnismäßig dicke Lackschichten mattieren.

Unter Dimerdiol(meth)acrylaten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester von Dimerdiol und Acryl- und/oder Methacrylsäure verstanden. Dabei kann das den Dimerdiol(meth)acrylaten zu Grunde liegende Dimerdiol als solches oder in techni-

scher Qualität vorliegen. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Dimerdiol(meth)acrylate weisen wie bereits gesagt einen Veresterungsgrad von mindestens 50% auf. Vorzugsweise beträgt der Veresterungsgrad mindestens 80% und insbesondere mindestens 92%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Veresterungsgrad 100%; hier handelt es sich um Vollester, also Dimerdiol-di(meth)acrylate. Der Eindeutigkeit halber sei festgestellt, dass ein Veresterungsgrad von x% bedeutet, dass, wenn man 1 mol Dimerdiol zur Herstellung eines Dimerdiol(meth)acrylats einsetzt, x% aller darin befindlichen OH-Gruppen in veresterter Form vorliegen.

Dimerdiol(meth)acrylate lassen sich beispielsweise durch Veresterung von Dimerdiolen mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen von Acryl- und Methacrylsäure erhalten. Die Dimerdirole lassen sich dabei als solche oder in technischer Qualität (siehe unten) einsetzen.

Dimerdirole sind seit langem bekannte und im Handel erhältliche Verbindungen, die beispielsweise durch Reduktion von Dimerfettsäureestern gewonnen werden. Die diesen Dimerfettsäureestern zu Grunde liegenden Dimerfettsäuren sind Carbonsäuren, die durch Oligomerisierung ungesättigter Carbonsäuren, in der Regel Fettsäuren wie Ölsäure, Linolsäure, Erucasäure und dergleichen, zugänglich sind. Üblicherweise erfolgt die Oligomerisierung bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators aus etwa Tonerde. Die dabei erhaltenen Substanzen - Dimerfettsäuren technischer Qualität - stellen Gemische dar, wobei die Dimerisierungsprodukte überwiegen. Jedoch sind auch geringe Anteile an Monomeren (sogenannten Monomerfettsäuren) sowie an höheren Oligomeren, insbesondere an sogenannten Trimerfettsäuren, enthalten. Dimerfettsäuren sind handelsübliche Produkte und werden in verschiedenen Zusammensetzungen und Qualitäten angeboten. Zu Dimerfettsäuren existiert eine reichhaltige Literatur. Beispielhaft seien hier folgende Artikel zitiert: *Fette & Öle* 26 (1994), Seiten 47-51; *Speciality Chemicals* 1984 (Mai-Heft), Seiten 17,18, 22-24. Dimerdirole sind

in der Fachwelt gut bekannt. Beispielhaft sei hierzu auf einen jüngeren Artikel verwiesen, in dem unter anderem Herstellung, Struktur und Chemie der Dimerdiole behandelt werden: **Fat Sci. Technol. 95 (1993) Nr.3, Seiten 91 - 94**. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind diejenigen Dimerdiole als Rohstoffe zur Herstellung von Dimerdiol(meth)acrylaten bevorzugt, die einen Dimergehalt von mindestens 70% und insbesondere 90% aufweisen und bei denen die Zahl der C-Atome pro Dimerdiolmolekül überwiegend im Bereich von 36 bis 44 liegt.

Die Verwendung der genannten Mischungen von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gemische und den Dimerdiol(meth)acrylaten für Beschichtungssysteme ist an sich nicht auf bestimmte Substrate beschränkt, Beispiele geeigneter Substrate (d.h. zu beschichtender Materialien) sind beispielsweise Glas, Metall, Holz, Papier, Keramik, Kunststoff beobachtet. Glas ist dabei als Substrat besonders bevorzugt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung einer Hydroxylverbindung

(Vorprodukt)

500,0 g (1,81 mol) eines Anlagerungsproduktes von 3 mol Ethylenoxid an 1 mol Trimethylolpropan wurden mit 133,0 g (0,91 mol) Adipinsäure in Gegenwart von 12,2 g Methansulfonsäure umgesetzt.

Beispiel 2

(erfindungsgemäß)

Die in Beispiel 1 erhaltene Hydroxylverbindung wurde in Gegenwart des darin enthaltenen Katalysators sowie 12,2 g einer 50 prozentigen wäßrigen Lösung von Hypophosphoriger Säure und 1,2 g (900 ppm) Hydrochinonmonomethylether mit 432 g (6,0 mol) Acrylsäure zu einem Polyesteracrylat umgesetzt.

Durch das Reaktionsgefäß wurde ein Luftstrom hindurchgeleitet, durch den der Inhibitor aktiviert wurde. Die Reaktion verlief für 23 Stunden bei 80 °C. Im Zuge der Reaktion wurde gebildetes Reaktionswasser zusammen mit 66,2 g nicht umgesetzter Acrylsäure abdestilliert. Es wurde ein Zwischenprodukt mit einer Säurezahl von 56 mg KOH/g erhalten. Zu der Reaktionsmischung enthaltend das genannte Zwischenprodukt und weitere noch nicht umgesetzte Acrylsäure wurden 264,6 g (0,72 mol) Bisphenol-A-Diglycidylether zudosiert und nach Zugabe von 24,5 g Triethylamin (Katalysator) 7 Stunden bei 90 °C umgesetzt.

Beispiel 3

In das gemäß Beispiel 2 erhaltene Produkt wurden 50,0 g Dimerdioldiacrylat eingerührt und homogen verteilt. Der auf diese Weise hergestellte Lack wurde in einer Schichtdicke von 100 µm auf einer Glasplatte aufgetragen und mittels UV-Licht gehärtet. Die so erhaltene Beschichtung zeigte einen ausgezeichneten Mattierungseffekt.

Patentansprüche

1. Gemische von Acryl- oder Methacrylverbindungen, enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhältlich ist durch ein Verfahren mit den sukzessiv durchzuführenden Verfahrensschritten: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).
2. Gemische nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen Umsetzungsprodukte von Polyolen mit alpha-omega-Dicarbonsäuren einsetzt.
3. Gemische nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen Umsetzungsprodukte von Anlagerungsprodukten von 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Glycerin und/oder Trimethylolpropan mit alpha-omega-Dicarbonsäuren einsetzt.
4. Gemische nach Anspruch 1, wobei man in Schritt a) als Hydroxylverbindungen Umsetzungsprodukte von Anlagerungsprodukten von 1 bis 10 mol Ethylenoxid an Glycerin und/oder Trimethylolpropan mit Adipinsäure einsetzt.
5. Verfahren zur Herstellung von Gemischen von Acryl- oder Methacrylverbindungen enthaltend - bezogen auf die Gesamtmenge der Acryl- oder Methacryl-Verbindungen - 1 bis 35 Gew.-% Epoxid(meth)acrylate, wobei das Gemisch erhalten wird, indem man sukzessive folgende Schritte durchführt: a) Veresterung von Hydroxylverbindungen (I) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, b) danach gegebenenfalls Zusatz weiterer Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und c) anschließende Umsetzung der überschüssigen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Epoxiden in Gegenwart des Veresterungsprodukts aus Schritt a).
6. Verwendung der Gemische gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

7. Verwendung von Zusammensetzungen aus Gemischen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 0,01 bis 20 Gew.-%, – bezogen auf die Gesamtheit dieser Gemische – eines oder mehrerer Dimerdiol(meth)acrylate mit einem Veresterungsgrad von mindestens 50% als strahlungshärtbare Massen für Beschichtungssysteme wie Lacke, Beschichtungsmassen und dergleichen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/EP2004/003785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D163/10 C07C69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 126 341 A (BASF AG) 28 November 1984 (1984-11-28) page 4, lines 11-19 page 5, lines 5-13 tables 1,2	1-7
A	EP 0 279 303 A (BASF AG) 24 August 1988 (1988-08-24) claims 1,6; example 1; table 1	1-7
A	EP 0 921 168 A (BASF AG) 9 June 1999 (1999-06-09) claim 1; examples	1-7
A	EP 0 037 054 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 7 October 1981 (1981-10-07) claim 1; examples	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 2004

Date of mailing of the international search report

14/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: Application No
PCT/EP2004/003785

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0126341	A	28-11-1984	DE 3316593 A1 DE 3476535 D1 EP 0126341 A2	08-11-1984 09-03-1989 28-11-1984
EP 0279303	A	24-08-1988	DE 3704098 A1 AT 75719 T DE 3870648 D1 EP 0279303 A2 ES 2032880 T3 JP 2635347 B2 JP 63196613 A US 5096938 A	25-08-1988 15-05-1992 11-06-1992 24-08-1988 01-03-1993 30-07-1997 15-08-1988 17-03-1992
EP 0921168	A	09-06-1999	DE 19753322 A1 EP 0921168 A1 JP 11269208 A US 6107362 A	10-06-1999 09-06-1999 05-10-1999 22-08-2000
EP 0037054	A	07-10-1981	JP 1447101 C JP 56135526 A JP 61003816 B CA 1202140 A1 DE 3175017 D1 EP 0037054 A1 US 4397723 A	30-06-1988 23-10-1981 04-02-1986 18-03-1986 04-09-1986 07-10-1981 09-08-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP2004/003785

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D163/10 C07C69/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 126 341 A (BASF AG) 28. November 1984 (1984-11-28) Seite 4, Zeilen 11-19 Seite 5, Zeilen 5-13 Tabellen 1,2	1-7
A	EP 0 279 303 A (BASF AG) 24. August 1988 (1988-08-24) Ansprüche 1,6; Beispiel 1; Tabelle 1	1-7
A	EP 0 921 168 A (BASF AG) 9. Juni 1999 (1999-06-09) Anspruch 1; Beispiele	1-7
A	EP 0 037 054 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 7. Oktober 1981 (1981-10-07) Anspruch 1; Beispiele	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marquis, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern:

ktenzeichen

PCT/EP2004/003785

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0126341	A	28-11-1984	DE 3316593 A1 08-11-1984
		DE 3476535 D1 09-03-1989	
		EP 0126341 A2 28-11-1984	
EP 0279303	A	24-08-1988	DE 3704098 A1 25-08-1988
		AT 75719 T 15-05-1992	
		DE 3870648 D1 11-06-1992	
		EP 0279303 A2 24-08-1988	
		ES 2032880 T3 01-03-1993	
		JP 2635347 B2 30-07-1997	
		JP 63196613 A 15-08-1988	
		US 5096938 A 17-03-1992	
EP 0921168	A	09-06-1999	DE 19753322 A1 10-06-1999
		EP 0921168 A1 09-06-1999	
		JP 11269208 A 05-10-1999	
		US 6107362 A 22-08-2000	
EP 0037054	A	07-10-1981	JP 1447101 C 30-06-1988
		JP 56135526 A 23-10-1981	
		JP 61003816 B 04-02-1986	
		CA 1202140 A1 18-03-1986	
		DE 3175017 D1 04-09-1986	
		EP 0037054 A1 07-10-1981	
		US 4397723 A 09-08-1983	